

(10)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 197 806**  
**A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 86400392.6

(22) Date de dépôt: 25.02.86

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **B 32 B 17/10**  
**C 09 J 3/16, C 08 G 18/65**  
**C 08 G 18/10, C 08 G 18/32**

(30) Priorité: 26.02.85 FR 8502741

(43) Date de publication de la demande:  
15.10.86 Bulletin 86/42

(84) Etats contractants désignés:  
DE FR GB IT SE

(71) Demandeur: SAINT-GOBAIN VITRAGE  
Les Miroirs 18, avenue d'Alsace  
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: Frisch, Kurt Charles, Dr.  
17986 Parke Lane  
Grosse Ile Michigan 48138(US)

(72) Inventeur: Klempner, Daniel, Dr.  
32411 Queensboro  
Farmington Hills Michigan 48018(US)

(72) Inventeur: Rädtsch, Helmer, Dr.  
Nizzaallee 36  
D-5100 Aachen(DE)

(72) Inventeur: Holzer, Gerhard, Dr.  
Dr. Josef Lamby Strasse 2  
D-5100 Aachen(DE)

(74) Mandataire: Muller, René et al.  
SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc  
F-93304 Aubervilliers(FR)

(54) Couche adhésive à base de polyuréthane et son utilisation dans les vitrages feuilletés.

(57) L'invention concerne une couche adhésive transparente à base de polyuréthane.

La couche selon l'invention comprend un polyuréthane formé à partir d'au moins un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique, d'au moins un polyol choisi parmi les polyétherdiols, les polycaprolactonediois, les polycarbonatediois, les polybutadiènediois, et d'au moins un allongeur de chaîne difonctionnel contenant un noyau aromatique.

La couche adhésive est utilisée dans des vitrages feuilletés en verre et/ou matière plastique.

EP 0 197 806 A1

## COUCHE ADHESIVE A BASE DE POLYURETHANE ET

5

## SON UTILISATION DANS LES VITRAGES FEUILLETES

10

La présente invention concerne une couche adhésive à base de polyuréthane et son utilisation notamment en tant que couche transparente adhésive dans la fabrication des vitrages feuilletés. Plus particulièrement, l'invention concerne une couche adhésive à base d'un polyuréthane thermoplastique résistant à l'humidité formé à partir de polyols non sensibles à l'humidité, de polyisocyanates aliphatiques et d'un allongeur de chaîne aromatique.

Les vitrages feuilletés sont largement utilisés, notamment dans les véhicules à moteur ou dans le bâtiment. Ces vitrages comportent généralement deux feuilles de verre et une couche intercalaire d'un matériau présentant des propriétés d'absorbeur d'énergie telle que le polyvinylbutyral. Récemment, il a été décrit un nouveau type de vitrages feuilletés de sécurité dans lequel la feuille de verre orientée vers l'intérieur du véhicule est recouverte d'une couche ou feuille d'un matériau présentant des propriétés d'antilacération et d'autocicatrisation. Les publications de brevets français 2 398 606 et européen 0054491 décrivent par exemple une telle structure de vitrage feuilleté. La couche présentant des propriétés d'antilacération et d'autocicatrisation, notamment un polyuréthane thermodurcissable, est liée à la feuille de verre par une couche adhésive. La publication du brevet français 2 398 606 citée ci-dessus décrit l'utilisation d'un polyuréthane thermoplastique en tant que couche adhésive et notamment l'utilisation d'un polyuréthane formé à partir d'un polyesterdiol. Bien que donnant généralement satisfaction, il peut s'avérer que ce type de polyuréthane perde une partie de ses propriétés adhésives et que la couche devienne légèrement trouble dans des conditions de température et d'humidité sévères par exemple par une exposition prolongée dans de l'eau bouillante.

L'invention propose une nouvelle couche adhésive à base de

polyuréthane pouvant être utilisée en tant que couche adhésive dans la fabrication des vitrages feuilletés, qui conserve ses propriétés de transparence et d'adhésion, même dans des conditions sévères de température et d'humidité.

5 La couche adhésive selon l'invention est à base d'un polyuréthane formé à partir d'au moins un diol de masse moléculaire supérieure à 300, non sensible à l'humidité, d'au moins un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique et d'au moins un allongeur de chaîne difonctionnel contenant un noyau aromatique.

10 L'invention concerne également l'application de cette couche dans les vitrages feuilletés, notamment en tant que couche adhésive transparente intercalaire entre des feuilles de verre et/ou de matière plastique. Elle concerne encore l'utilisation de cette couche en tant que couche adhésive pour l'assemblage de la couche présentant des propriétés d'antilacération et d'autocicatrisation citée ci-dessus avec un support monolithique ou feuilleté en verre ou en matière plastique.

15 En tant que polyols non sensibles à l'humidité pouvant être utilisés pour former la composition de polyuréthane selon l'invention, on peut citer les polyétherdiols tels les poly (oxypropylène) glycols, les poly (1,4-oxybutylène)glycols, ou encore les polycarbonatepolyols, les polybutadiènepolyols, les polycaprolactonepolyols de masse moléculaire comprise entre 300 et 3000 environ.

25 En tant qu'isocyanates aliphatiques pouvant être utilisés pour former la couche de polyuréthane, on peut citer les isocyanates aliphatiques suivants : 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl)diisocyanate, trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate, isophoronediiisocyanate, hexaméthylènediiisocyanate, 1,3-xylylènediiisocyanate, 1,4-xylylènediiisocyanate, méta et para-tétra-méthylxylènediiisocyanate, diméryldiiisocyanate, menthanediiisocyanate etc...

30 En tant qu'allongeurs de chaîne difonctionnels contenant un noyau aromatique, on peut utiliser des diols aromatiques. Ce sont par exemple les diols suivants : hydroquinone di ( $\beta$ -hydroxyéthyl) éther, 2,2'-propylidène-bis - (p-phénylène-oxy) di- $\omega$  - propanol- 2, 2,2'-propylène-bis [ (p-phénylèneoxy)éthylèneoxy ] di- $\omega$ -éthanol, bis-hydroxyéthyl-éther de résorcinol, bis-hydroxy alkyl-éther de l'acide téréphthalique et de l'acide isophthalique etc... Les allongeurs de chaînes préférés sont choisis parmi le bis(2-hydroxyéthyl)hydroquinone, le 2,2'-propylène-bis(p-phénylèneoxy)-di- $\omega$ - propanol-2, le 2,2'-propylène-bis (p-phénylèneoxy)éthylèneoxy di- $\omega$ -éthanol.

Pour préparer la composition adhésive selon l'invention, on peut effectuer la réaction entre les composants en milieu solvant de préférence. On peut utiliser la méthode du prépolymère, c'est-à-dire que l'on fait réagir le polyol avec un excès de diisocyanate pour former un prépolymère, c'est-à-dire un produit d'addition comprenant des groupements isocyanates libres. On additionne ensuite l'allongeur de chaîne à noyau aromatique. On peut encore utiliser la technique dite d'une seule étape, en mélangeant directement le polyol, le diisocyanate et l'allongeur de chaîne aromatique.

10       Lorsqu'on prépare la composition adhésive en milieu solvant, on peut utiliser en tant que solvant par exemple le dioxane, le tétrahydrofurane, l'acétate de cellosolve, le diméthylformamide, le xylène, le toluène, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone, l'acétate d'éthyle ou un mélange de ces solvants. On peut encore utiliser  
15       des alcools tel l'iso-propylalcool pour dissoudre les polymères.

      Pour accélérer la réaction de polymérisation du polyuréthane, on peut utiliser la chaleur et/ou des catalyseurs. En tant que catalyseur, on peut utiliser par exemple des organo-étain tels que le dibutyldilaurate d'étain, l'oxyde de tributylétain, l'octoate d'étain,  
20       un catalyseur organomercurique, des amines tertiaire telle la tri-éthylènediamine.

      Pour fabriquer la couche adhésive selon l'invention, on peut opérer par coulée d'une solution de polyuréthane dans un solvant ou dans un mélange de solvants. On peut aussi fabriquer la couche par  
25       extrusion.

      La couche adhésive peut être formée in situ sur l'un des éléments à assembler, c'est-à-dire par exemple dans le cas où la couche adhésive est utilisée pour faire adhérer la couche ayant des propriétés d'antilacération et d'autocicatrisation sur le support, ladite couche  
30       adhésive pourra être formée in situ sur le support rigide monolithe ou feuilleté ou de préférence comme précisé par la suite sur la couche de matière plastique ayant des propriétés d'antilacération et d'autocicatrisation, et ce au cours d'un processus de fabrication en continu d'une feuille à deux couches.

35       Dans ce cas on peut fabriquer une feuille à deux couches de la façon suivante : on fabrique tout d'abord une première couche qui peut être soit la couche adhésive selon l'invention, soit la couche de matière plastique autocicatrisable formée notamment d'un polyuréthane thermodurcissable ; et sur cette première couche, on forme la deuxième

couche.

On peut aussi fabriquer tout d'abord une couche de polyuréthane thermodurcissable par coulée du mélange des composants sur un support de coulée. Après polymérisation des monomères et formation  
5 d'une couche thermodurcissable d'épaisseur pouvant varier entre 0,1 et 0,8 mm, on coule sur cette première couche une solution du polyuréthane selon l'invention. On peut encore procéder de façon inverse, c'est-à-dire en formant d'abord la couche adhésive de polyuréthane selon l'invention.

10 La couche adhésive selon l'invention peut être utilisée uniquement en tant qu'adhésif pour l'assemblage de la couche de matière plastique présentant des propriétés d'antilacération et d'autocicatrisation avec les autres éléments du vitrage feuilleté.

La couche adhésive selon l'invention peut encore être utilisée  
15 sée pour la fabrication d'autres types de vitrages feuilletés, en verre et/ou en matière plastique.

Ainsi la couche adhésive peut être utilisée pour la fabrication de vitrage feuilleté en matière plastique. Elle est alors placée par exemple entre deux feuilles ou couches de matières plastiques, par  
20 exemple en polycarbonate, en matière plastique cellulosique, en matière acrylique tel le polyméthacrylate de méthyle, le chlorure de polyvinyle, le polystyrène, le polyéthylènetéréphthalate, les polyuréthanes.

La couche selon l'invention peut contenir d'autres additifs  
25 qui servent généralement à faciliter sa fabrication. Elle peut ainsi contenir un agent nappant tel une résine silicone, un ester fluoroalkylé.

Pour fabriquer des vitrages feuilletés utilisant la couche de polyuréthane selon l'invention, on assemble les éléments par utilisation  
30 tion de la pression, par exemple par pinçage des éléments entre les rouleaux d'une calandreuse, et par action de la chaleur. Avantageusement un des éléments est revêtu au préalable de la couche adhésive. Ce peut être le cas échéant la couche de matière thermodurcissable dans le cas de la feuille à deux couches décrite précédemment.

35 Le vitrage feuilleté obtenu est clair, sa qualité optique excellente et l'adhésion entre les éléments reliés par la couche adhésive selon l'invention est également excellente. Ces propriétés de transparence et d'adhésion se conservent même sous des conditions extrêmes de température, d'humidité et de lumière et notamment après une exposition

durant 2 heures dans de l'eau bouillante.

Les exemples ci-après illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

On prépare un prépolymère par réaction de 1375 grammes (4,30  
5 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 650,  
avec 1083 grammes (13,04 équivalents) de trans-cyclohexane-1,4-diiso-  
cyanate à 65°C sous atmosphère d'azote, en présence de 1,2 grammes de  
dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Au prépolymère, on  
10 additionne ensuite 1462 grammes (8,67 équivalents) de 2,2'-propylidène-  
bis (p-phénylèneoxy) di- $\omega$ -propanol-2 et 436 grammes d'acétate de  
cellosolve en tant que solvant. Après agitation, on coule le mélange  
sur un support plan en verre et on traite la couche formée à 100°C pen-  
dant 16 heures. Ce traitement thermique provoque l'évaporation du sol-  
vant et l'allongement de chaîne. La couche obtenue après traitement est  
15 très claire, transparente, son adhésion avec le verre est excellente.  
Après exposition de la couche et du substrat dans de l'eau bouillante  
durant 2 heures, l'adhésion et la transparence sont conservées.

A titre de comparaison lorsqu'on fabrique un polyuréthane  
avec les mêmes composants mais en remplaçant l'allongeur de chaîne aro-  
20 matique par le 1,4-butanediol, la couche adhésive devient trouble et  
son adhésion avec le support est diminuée après exposition dans l'eau  
bouillante durant 2 heures.

Ceci met en évidence l'avantage d'utiliser un allongeur de  
chaîne aromatique pour la fabrication du polyuréthane.

25 EXEMPLE 2

Un prépolymère est préparé par réaction de 1462 grammes (1,51  
équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 2000  
avec 251 grammes (3,02 équivalents) de trans-cyclohexane-1,4-diiso-  
cyanate à 65°C sous atmosphère d'azote en présence de 2,4 parties de  
30 dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Au prépolymère est  
additionné 287 grammes (1,43 équivalents) de 2,2'-propylène-bis  
[(p-phénylèneoxy) éthylèneoxy] di- $\omega$ -éthanol et de 2000 grammes  
d'acétate de cellosolve. Après mélange, on coule la composition pour  
former une couche sur un support plan en verre et on traite l'ensemble  
35 à 100°C pendant 16 heures.

La couche obtenue présente une excellente qualité optique et  
une excellente adhésion avec le support en verre. Ces propriétés se  
conservent même après 2 heures dans l'eau bouillante.

EXEMPLE 3

Au prépolymère de l'exemple 2, on additionne 250 grammes (1,48 équivalents) de 2,2'-propylidène-bis (p-phénylèneoxy) di- $\omega$ -propanol-2 et 200 grammes d'acétate de cellosolve. La couche obtenue par coulée de la composition sur un support en verre présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion avec le verre. Ces propriétés se conservent après exposition durant 2 heures dans l'eau bouillante.

#### EXEMPLE 4

On prépare un prépolymère par réaction de 1372 grammes (1,42 équivalents) de 2,2'-propylène-bis [(p-phénylèneoxy)éthylèneoxy] di- $\omega$ -éthanol, de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 2000 avec 369 grammes (2,81 équivalents) de 4,4'-méthylène-bis (cyclohexyl) diisocyanate à 65°C sous atmosphère d'azote en présence de 36 grammes de dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Au prépolymère formé on additionne 258 grammes (1,29 équivalents) de 2,2'-propylène-bis [(p-phénylèneoxy)éthylène-oxy] di- $\omega$ -éthanol et 2000 grammes d'acétate de cellosolve. La couche obtenue après coulée de la composition sur un support en verre présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion avec le verre. Ces propriétés se conservent après exposition durant 2 heures dans l'eau bouillante.

#### EXEMPLE 5

On prépare un prépolymère par réaction de 1646 grammes (5,14 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 650 avec 854 grammes (10,28 équivalents) de trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate à 65°C sous atmosphère d'azote en présence de 3,6 grammes de dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Au prépolymère formé on additionne 865 grammes (5,13 équivalents) de 2,2'-propylidène-bis (p-phénylèneoxy)di- $\omega$ -propanol-2 et 748 grammes d'acétate de cellosolve. Après coulée sur un support plan en verre, la couche obtenue présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion avec le verre. Ces propriétés se conservent même après une exposition de 2 heures dans l'eau bouillante.

#### EXEMPLE 6

On prépare un prépolymère par réaction de 2177 grammes (4,50 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 1000 avec 747 grammes de trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate à 65°C sous atmosphère d'azote en présence de 3,6 grammes de dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Au prépolymère on additionne 637 grammes (3,78 équivalents) de 2,2'-propylidène-bis(p-phénylèneoxy)di- $\omega$ -propanol-

2 et 698 grammes d'acétate de cellosolve. La couche obtenue par coulée de la composition sur un support en verre présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion avec le support. Ces propriétés sont conservées même après 2 heures d'exposition dans de l'eau  
5 bouillante.

#### EXEMPLE 7

On prépare un prépolymère par réaction de 1646 grammes (5,14 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 650 avec 854 grammes (10,28 équivalents) de trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate à 80°C sous atmosphère d'azote, en présence de 3,6 grammes de  
10 dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Au prépolymère maintenu à 80°C on ajoute 865 grammes (5,13 équivalents) de 2,2'-propylidène-bis(p-phénylèneoxy)di- $\omega$ -propanol-2. Après agitation, le mélange est versé sur une feuille de polypropylène et étendu régulièrement. La  
15 feuille revêtue est placée à 80°C durant 16 heures pour compléter la polymérisation. Le polyuréthane obtenu est dissous dans un mélange dans un rapport 1 : 1 de méthyléthylcétone et de dioxane jusqu'à une concentration en matières sèches de 10 % en poids. La solution est ensuite  
20 coulée sur un support plan en verre et le solvant est éliminé par évaporation, par passage de l'ensemble dans un four à une température de 100°C pendant 1 heure. Par ce procédé, le polyuréthane est entièrement polymérisé avant la coulée pour former une couche ce qui permet de fabriquer la couche sur une ligne de production. La couche obtenue est transparente et adhère bien au verre. Exposée durant 2 heures dans de  
25 l'eau bouillante, elle conserve ces propriétés.

#### EXEMPLE 8

Le polyuréthane terminé de l'exemple 7 est dissous dans un mélange, dans un rapport 1 : 1 de tétrahydrofurane et de dioxane jusqu'à une concentration en matières sèches de 8,5 % en poids. La cou-  
30 che obtenue par coulée présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion avec le verre. Ces propriétés sont conservées après avoir été exposée durant 2 heures dans de l'eau bouillante.

#### EXEMPLE 9

On prépare un prépolymère par réaction de 1646 grammes (5,14 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 650 avec 854 grammes (10,28 équivalents) de trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate, en présence de 3,6 grammes de dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Le prépolymère est dissous dans un mélange, dans  
35 un rapport 1 : 1, de toluène et de méthyl-éthylcétone jusqu'à une con-



centration de 25 % en poids de matières solides. A cette solution, on ajoute 865 grammes (5,13 équivalents) de 2,2'-propylidène-bis(p-phénylèneoxy)di- $\omega$ -propanol-2. La solution est agitée à 80°C sous atmosphère d'azote jusqu'à un allongement complet de chaîne. L'absence d'isocyanates libres est déterminée par une méthode de titrage à l'aide de di-n-butylamine. La solution est coulée sur un support plan en verre et le solvant est évaporé par chauffage de la couche à 100°C durant 1 heure. La couche obtenue présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion qui se conservent après une exposition de 2 heures dans de l'eau bouillante. Par la technique décrite ci-dessus, le polyuréthane est entièrement polymérisé en solution avant la coulée.

#### EXEMPLE 10

On prépare un prépolymère par réaction de 1462 grammes (1,51 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 2000 avec 256 grammes (3,08 équivalents) de trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate, en présence de 3,6 grammes de dilaurate de dibutylétain en tant que catalyseur. Le prépolymère est ensuite dissous dans un mélange, dans un rapport 1 : 1, de toluène et de méthyléthylcétone jusqu'à 25 % en poids de matières sèches. A cette solution, on ajoute 250 grammes (1,48 équivalents) de 2,2'-propylidène-bis(p-phénylèneoxy) di- $\omega$ -propanol-2. L'extension de chaîne est effectuée comme dans l'exemple 9. La couche obtenue par coulée de la solution sur un support plan en verre présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion au verre. Ces propriétés se conservent même après une exposition durant 2 heures dans de l'eau bouillante.

#### EXEMPLE 11

Dans cet exemple, le polyuréthane est obtenu en une seule étape en solution. 5454 grammes (17,04 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène)glycol de masse moléculaire 650 sont mélangés avec 1129 grammes (11,39 équivalents) de bis (2-hydroxyéthyl) hydroquinone. Le mélange est dissous pour former une solution à 75 % par addition de 3330 grammes de diméthylformamide à 90°C sous atmosphère d'azote. Après quoi, on ajoute 3417 grammes (26,04 équivalents) de 4,4'-méthylène-bis (cyclohexyl)diisocyanate préchauffé à 90°C. Après agitation durant 1 minute, on ajoute toujours sous agitation 4 grammes de dilaurate de dibutylétain. Le mélange est agité de façon continue à 90°C jusqu'à une augmentation de la viscosité. On dilue le mélange jusqu'à une concentration de 50 % en matières sèches par addition de 667 grammes de DMF. Après agitation et dégazage sous vide, le mélange est chauffé sous at-

mosphère d'azote à 90°C jusqu'à ce que la réaction soit complète ce qui est déterminé par une teneur de 0 % en isocyanate. Le mélange est étendu sur une feuille de polypropylène et le DMF est diminué par évaporation à 80°C durant 24 heures. Le polyuréthane obtenu est dissous dans  
5 un mélange dans un rapport 1 : 1 de tétrahydrofurane et de méthyléthylcétone jusqu'à une concentration de 10 % en poids de matières sèches.

Cette solution est ensuite coulée pour former une couche de 0,02 mm d'épaisseur environ sur une première couche de 0,3 mm d'épaisseur environ d'un polyuréthane thermodurcissable obtenu de la  
10 manière suivante :

Sur un support en verre revêtu d'un agent de séparation qui peut être par exemple celui décrit dans la publication de brevet français 2 383 000, à savoir un produit d'addition modifié d'éthylène oxyde, on coule un mélange homogène avec les proportions suivantes de :

15 - 1000 g d'un polyéther d'un poids moléculaire d'environ 450 obtenu par condensation d'oxyde de 1,2 - propylène avec du 2,2 - bis (hydroxyméthyl)- 1 - butanol et ayant une teneur en radicaux hydroxyles libres d'environ 10,5 à 12 %, contenant 1 % en poids d'un stabilisant, 0,01 % en poids d'un catalyseur à savoir du dilaurate de dibutylétain  
20 et 0,1 % en poids d'un agent nappant,

- 1020 g d'un biuret de 1,6- hexanediisocyanate ayant une teneur en radicaux isocyanates libres d'environ 23,2 %.

On utilise une tête de coulée telle que celle décrite dans la publication de brevet français 2 347 170. On forme une couche uniforme  
25 qui après polymérisation sous l'effet de la chaleur, par exemple environ 15 minutes à 120°C, présente une épaisseur d'environ 0,3 mm et des propriétés d'autocicatrisation.

Après coulée de la deuxième couche de polyuréthane, la feuille à deux couches est chauffée à une température de 100°C durant 30 minutes.  
30

La feuille à deux couches est ensuite assemblée avec un support en verre par calandrage suivi d'un cycle d'autoclave.

Le vitrage obtenu présente une excellente qualité optique et une transparence parfaite.

35 L'adhérence obtenue entre la feuille de verre et la couche de polyuréthane est mesurée sur le vitrage fabriqué, par un test de pelage décrit ci-dessous.

On découpe une bande de 5 cm de large de la feuille de recouvrement à deux couches. On décolle l'extrémité de la bande sur laquelle

on effectue une traction perpendiculaire à la surface du vitrage, avec une vitesse de traction de 5 cm par minute. L'opération est réalisée à 20°C. On note la force de traction moyenne nécessaire au décollement de la bande. En opérant ainsi, on obtient une force de traction de 5 10 daN/5 cm.

Après exposition du vitrage durant 2 heures dans de l'eau bouillante les propriétés de transparence et d'adhésion sont conservées.

10 Lorsque la feuille à deux couches préparée selon l'exemple est assemblée avec un support en verre feuilleté formé de deux feuilles de verre et d'une couche intercalaire en polyvinylbutyral par exemple, on obtient un vitrage de sécurité ayant des propriétés d'antilacération et d'autocicatrisation, utilisable notamment en tant que pare-brise de véhicule.

15 EXEMPLE 12

On opère de la même façon que dans l'exemple 11, sauf qu'on utilise que du poly (1,4-oxybutylène) glycol, de masse moléculaire 1000, en tant que polyol. Ainsi, 6176 grammes (12,76 équivalents) de ce polyol est mélangé avec 876 grammes (8,84 équivalents) de bis(2-hydroxy-20 éthyl)hydroquinone et dissous dans 3330 grammes de DMF. On additionne ensuite 2945 grammes de 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl)diisocyanate. On opère ensuite comme dans l'exemple 11. On obtient un vitrage feuilleté transparent pour lequel le test de pelage fournit une valeur de 16 daN/5 cm.

25 Ces propriétés ne sont pas effectuées par une exposition durant 2 heures dans de l'eau bouillante.

EXEMPLE 13

On mélange 5454 grammes (17,04 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène) glycol de masse moléculaire 650 avec 1129 grammes de 30 bis(2-hydroxyéthyl)hydroquinone à 90°C dans 300 parties de dioxane. On ajoute ensuite 4 grammes de dilaurate de dibutylétain suivi de 3417 grammes de 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl)diisocyanate. Le mélange est chauffé sous reflux à 100 - 110°C, sous agitation et sous atmosphère d'azote jusqu'à ce que la réaction soit complète ce qui est déterminé 35 par un taux nul en isocyanate. Après refroidissement à 50°C, la solution est diluée jusqu'à une concentration de 10 % de matières solides par addition de 3000 grammes de méthyl éthylcétone et de 3000 grammes de tétrahydrofurane. On coule ensuite la composition sur un support plan en verre. La couche obtenue présente une excellente qualité opti-

que et une excellente adhésion avec le verre. Ces propriétés sont conservées après une exposition de 2 heures dans de l'eau bouillante.

EXEMPLE 14

5 Dans cet exemple, on procède de la même façon que dans l'exemple précédent, sauf que la polymérisation est effectuée en solution dans un mélange de 15000 grammes de dioxane et de 15000 grammes de xylène. La couche obtenue finalement présente des caractéristiques identiques à celles obtenues précédemment.

EXEMPLE 15

10 On mélange 6176 grammes (12,76 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène)glycol de masse moléculaire 1000 avec 876 grammes (8,84 équivalents) bis(2-hydroxyéthyl)hydroquinone à 90°C dans 30000 grammes de dioxane. On ajoute 4 grammes de dilaurate de dibutylétain suivi de 2945 grammes de 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl)diisocyanate. Le  
15 mélange est chauffé sous reflux à 100-110°C, sous agitation et sous atmosphère d'azote jusqu'à ce que la réaction soit complète. Après refroidissement à 50°C, 30000 grammes de méthyléthylcétone et 30000 grammes de tétrahydrofurane sont ajoutés pour réduire la concentration de la solution à 10 % en poids de matières sèches. La composition est  
20 coulée sur un support plan en verre et on chauffe l'ensemble à 100°C pendant 1 heure. La couche obtenue présente une excellente qualité optique et une excellente adhésion avec le verre. Ces propriétés sont conservées après une exposition de 2 heures dans de l'eau bouillante.

EXEMPLE 16

25 On fait réagir 7605 grammes (7,86 équivalents) de poly (1,4-oxybutylène)glycol de masse moléculaire 2000 avec 548 grammes de bis(2-hydroxyéthyl)hydroquinone dans 30000 grammes de dioxane de 90°C. On ajoute 4 grammes de dilaurate de dibutylétain puis 1845 grammes de 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl)diisocyanate. La solution est chauffée à  
30 100-110°C sous reflux et sous azote jusqu'à ce que la réaction soit complète. Après refroidissement à 50°C, la solution est diluée à 10 % par ajout de 30000 grammes de méthyléthylcétone et par 30000 grammes de tétrahydrofurane. On coule la composition sur un support plan en verre et on chauffe à 100°C pendant une heure. On obtient une couche présentant une excellente qualité optique et une excellente adhésion avec le  
35 verre. Ces propriétés sont conservées après une exposition de 2 heures dans de l'eau bouillante.

EXEMPLE 17

On procède comme décrit dans l'exemple 11, sauf qu'au lieu

d'assembler la feuille bi-couche obtenue sur un support en verre, on utilise un support en matière plastique tel le polycarbonate, le polyméthacrylate de méthyl, l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, le chlorure de polyvinyle, le polystyrène, le polyester, le  
5 polyuréthane. Dans tous les cas on obtient un vitrage de bonne qualité optique.

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Couche adhésive transparente à base de polyuréthane utilisable dans les vitrages feuilletés, caractérisée en ce que le polyuréthane est formé à partir d'au moins un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique, d'au moins un polyol choisi parmi les polyétherdiols, les polycaprolactoneddiols, les polycarbonateddiols, les polybutadiène-diols, et d'au moins un allongeur de chaîne difonctionnel contenant un noyau aromatique.
2. Couche adhésive transparente selon la revendication 1, caractérisée en ce que le diisocyanate aliphatique est choisi parmi le groupe constitué par le 4,4'-méthylènebis(cyclohexyl) diisocyanate, le trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le dimeryldiisocyanate.
3. Couche adhésive transparente selon la revendication 2, caractérisée en ce que le diisocyanate est choisi parmi le trans-cyclohexane-1,4-diisocyanate, le 4,4'-méthylène-bis(cyclohexyl)diisocyanate.
4. Couche adhésive transparente selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le polyol est un polyétherdiol choisi parmi les poly (1,4-oxybutylène)diols et les poly(oxypropylène)diols.
5. Couche adhésive transparente selon la revendication 4, caractérisée en ce que le polyol est le poly(1,4-oxybutylène)diol.
6. Couche adhésive transparente selon une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le polyol présente une masse moléculaire comprise entre 300 et 3000.
7. Couche adhésive transparente selon une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que l'allongeur de chaîne aromatique est un diol choisi parmi le groupe de diols suivants : hydroquinone di ( $\beta$ -hydroxyéthyl)éther, 2,2'-propylidène-bis- (p-phénylèneoxy)di- $\omega$ -propanol-2, 2,2'-propylène-bis [(p-phénylèneoxy)éthylèneoxy] di- $\omega$ -éthanol, bis-hydroxyéthyléther de résorcinol, bis-hydroxyalkyléther de l'acide téréphtalique et de l'acide isophtalique.
8. Couche adhésive transparente selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'allongeur de chaîne aromatique est un diol choisi dans le groupe constitué par le bis(2-hydroxyéthyl)hydroquinone, le 2,2'-propylidène-bis (p-phénylèneoxy)-di- $\omega$ -propanol-2, le 2,2'-propylène-bis [(p-phénylèneoxy)éthylèneoxy] di- $\omega$ -éthanol.
9. Vitrage feuilleté comprenant une couche adhésive selon une des revendications 1 à 8.
10. Vitrage feuilleté selon la revendication 9, caractérisé en

ce que la couche adhésive est disposée entre deux feuilles en verre.

11. Vitrage feuilleté selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche adhésive est disposée entre une feuille de verre et une feuille de matière plastique.

5 12. Vitrage feuilleté selon la revendication 11, caractérisé en ce que la couche adhésive est disposée entre une feuille de verre et une couche de matière plastique ayant des propriétés d'autocicatrisation et d'antilacération en polyuréthane thermodurcissable.

10 13. Vitrage feuilleté selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche adhésive est disposée entre deux feuilles ou couches de matière plastique choisies parmi le polycarbonate, les matières cellulosiques, les matières acryliques telles que le polyméthacrylate de méthyle, le chlorure de polyvinyle, le polystyrène, le polyéthylène-téréphtalate, les polyuréthanes.

15 14. Feuille de matière plastique transparente, de haute qualité optique utilisée dans la fabrication des vitrages feuilletés comprenant deux couches, une couche de matière plastique présentant des propriétés d'autocicatrisation et d'antilacération, notamment un polyuréthane thermodurcissable et une couche de matière plastique présentant  
20 des propriétés d'adhésion, caractérisée en ce que la couche de matière plastique présentant des propriétés d'adhésion est la couche adhésive selon une des revendications 1 à 8.

25

30

35



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0197806

Numero de la demande

EP 86 40 0392

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	FR-A-2 168 506 (MONSANTO)  * Revendication 1; page 5, lignes 1-5; page 18, ligne 31 - page 19, ligne 3 *	1-3, 6, 9-14	B 32 B 17/10 C 09 J 3/16 C 08 G 18/65 C 08 G 18/10 C 08 G 18/32
X	FR-A-2 208 783 (P.P.G. IND.)  * Revendications 1, 6-8; page 11, lignes 14-25; page 13, lignes 5-9; page 15, lignes 19-24 *	1-3, 6-9	
X	FR-A-1 542 454 (MOBAY) * Résumé, points 11, 16-19; page 2, colonne de droite, paragraphe 4 - page 3, colonne de gauche, paragraphe 1; page 4, exemple 1 *	1-9	
X	EP-A-0 133 090 (SAINT-GOBAIN) * Revendication 1; page 3, lignes 4-22; page 4, ligne 11 - page 5, ligne 19 *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)  C 09 J B 32 B C 08 G
A	FR-A-1 497 772 (URGESI) * Résumé, points 1a-1e; page 1, colonne de droite, paragraphe 2; page 2, colonne de gauche, paragraphe 3 *	1, 7	
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 24-06-1986	Examineur VAN PUymbROECK M.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant	

OE8 Form 1503 03 82